



PCT/FR 2004/050707

22 DEC. 2004

REC'D 11 MAR 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE
PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B 14492 DB DD 6242	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		DISPOSITIF A SURFACE HYDROPHOBE ET/OU LIPOPHOBE ET PROCEDE DE REALISATION D'UN TEL DISPOSITIF	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		
Rue	31-33, rue de la Fédération		
Code postal et ville	75752 PARIS 15ème		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Établissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind		
5A MANDATAIRE			
Nom	LEHU		
Prénom	Jean		
Qualité	Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068		
Cabinet ou Société	BREVATOME		
Rue	3, rue du Docteur Lancereaux		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	01 53 83 94 00		
N° de télécopie	01 45 63 83 33		
Courrier électronique	brevets.patents@brevalex.com		
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages
Texte du brevet		textebrevet.pdf	11
Dessins		dessins.pdf	1
Désignation d'inventeurs		D 8, R 2, AB 1	
Pouvoir général		page 1, figures 3, Abrégé: page 1, Fig.2	

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		024		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
Total à acquitter	EURO			320.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	19 décembre 2003	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
		Dépôt sur support CD:
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0351137	
Vos références pour ce dossier	B 14492 DB DD 6242	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

DISPOSITIF A SURFACE HYDROPHOBE ET/OU LIPOPHOBE ET PROCEDE DE REALISATION D'UN TEL DISPOSITIF

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	19 décembre 2003 15:06:37
Empreinte officielle du dépôt	4F:A3:96:94:C2:79:92:73:4E:61:BF:E9:1D:A8:1C:20:24:FB:57:B7

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 28 bis, rue de Saint Petersbourg
NATIONAL DE 75000 PARIS cedex 03
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

**DISPOSITIF A SURFACE HYDROPHOBE ET/OU LIPOPHOBE ET
PROCEDE DE REALISATION D'UN TEL DISPOSITIF**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un dispositif à surface hydrophobe, c'est-à-dire qui repousse l'eau, ne l'absorbe pas ou ne s'y dissout pas, et/ou "lipophile", c'est-à-dire, par analogie, qui repousse les substances grasses, ne les absorbe pas ou ne s'y dissout pas, et un procédé de réalisation d'un tel dispositif.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

La fabrication de surfaces super-hydrophobes présente un intérêt de plus en plus grand du fait que de telles surfaces trouvent de nombreux domaines d'application.

De telles surfaces peuvent être obtenues par modification de leur rugosité et de leur énergie de surface.

En pratique, des motifs géométriques peuvent être gravés sur de telles surfaces en utilisant des procédés de photolithographie ou d'usinage. Il est alors nécessaire de rendre hydrophobes ces surfaces par greffage ou dépôt de composés hydrophobes. Ils peuvent également être obtenus par dispersion de particules micrométriques dans un gel ou une résine appliqués sur cette surface. Dans ce cas, les particules sont intrinsèquement hydrophobes.

De telles surfaces peuvent également être rendues hydrophobes par dépôt de nanofibres, c'est-à-dire des fibres de taille nanométrique, sur ces surfaces suivi d'une réaction chimique sur ces nanofibres.

Un article intitulé "Super-Amphiphobic aligned carbon nanotube films" de Huanjun Li, Xianbao Wang, Yanlin Song, Yungi Liu, Qianshu Li, Lei Jiang, et Daoben Zhu (Angew. Chem. Int., Ed. 2001, 40, No. 9, pages 1743-1746) décrit ainsi la croissance de films constitués de nanofibres de carbone (NTC) alignées, disposées perpendiculairement à la surface d'un substrat, et entassées de manière serrée, avec une longueur et un diamètre uniformes, puis l'immersion de ces nanofibres dans une solution méthanolique de fluoroalkylsilane hydrolysée.

La figure 1 illustre un exemple de dispositif obtenu à partir de telles nanofibres de carbone 10 rendues hydrophobes par réaction chimique. Comme illustré sur cette figure :

- Chaque nanofibre de carbone 10 est posée sur la surface 11, et n'est pas adhérente sur celle-ci.
- Seule la partie supérieure 12 de chaque nanofibre de carbone 10 est rendue hydrophobe.
- Il n'y a pas continuité de traitement :
 - sur toute la surface de chaque nanofibre de carbone,
 - sur la surface entre les nanofibres de carbone.

Une telle non-continuité de traitement est due principalement au moyen utilisé pour rendre

hydrophobes les nanofibres de carbone. Le réactif liquide utilisé ne peut atteindre toute la surface de chaque nanofibres de carbone 10 à cause de phénomènes de capillarité. De plus ce réactif liquide ne réagit
5 qu'avec le carbone et non pas avec la surface sous-jacente.

En présence d'un phénomène de condensation de vapeur d'eau, cette vapeur d'eau se forme en priorité sur la surface 13 entre les nanofibres de
10 carbone, qui n'est pas hydrophobe. Cette surface 13 est donc automatiquement polluée par cette condensation et les impuretés transportées par celle-ci.

L'invention a pour objet d'améliorer le
15 caractère hydrophobe d'un tel dispositif en utilisant un autre procédé de dépôt de film polymère.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention concerne un dispositif à
20 surface hydrophobe et/ou lipophobe comprenant un tapis nanofibres, par exemple de carbone, caractérisé en ce que ces nanofibres de carbone sont totalement gainées par un film polymère hydrophobe et/ou lipophobe continu, par exemple du polysil oxane ou un polymère
25 carbofluoré, et en ce que la surface entre ces nanofibres est recouverte par une couche de ce même polymère.

L'invention concerne également un procédé de réalisation d'un tel dispositif à surface hydrophobe
30 et/ou lipophobe qui comprend une étape de dépôt de nanofibres sur une surface dudit dispositif,

caractérisé en ce qu'il comporte, ensuite, une étape de gainage de ces nanofibres par un polymère hydrophobe et/ou lipophile réalisée par une technique de dépôt physique par voie sèche, ou par une technique d'électro-greffage.

Dans un exemple de réalisation le procédé de l'invention comporte les étapes suivantes :

- une étape de dépôt de nanofibres de carbone sur une surface d'une pièce, qui comprend successivement :

• un dépôt de catalyseur par une méthode PVD ("Physical Vapor Deposition"), le catalyseur étant déposé sous vide à une pression de quelques 10^{-3} mbar, une cible composée d'un matériau catalytique étant bombardée par un flux d'argon ionisé, les atomes de la cible ainsi éjectés recouvrant cette surface,

• l'introduction de la pièce ainsi recouverte dans l'enceinte d'un four CVD sous vide pour réaliser le dépôt de nanofibres de carbone, le catalyseur étant tout d'abord mis en goutte sous l'effet de la montée en température de la pièce, un précurseur d'hydrocarbure étant ensuite introduit dans cette enceinte, la croissance des nanofibres de carbone s'effectuant à l'endroit où le catalyseur est mis en goutte.

- une étape de gainage des nanofibres par un polymère hydrophobe avec une technique PECVD ("Plasma enhanced chemical vapor deposition") ou par une technique d'électro-greffage.

La présente invention permet de réaliser des nanofibres hydrophobes permettant d'obtenir des

angles de contact d'un liquide sur un solide très élevés : par exemple supérieurs à 160°.

Les domaines d'applications de l'invention sont très larges. Ce sont par exemple la réalisation :

- 5 - d'électrodes électrochimiques pour une analyse analytique,
- de systèmes d'injections d'encre pour l'impression papier,
- de canaux de distribution ou de rétention
- 10 de liquide dans des micro-systèmes d'analyse biologique,
- de surfaces des pistons pour l'injection de nourriture liquide,
- des plaques texturées d'échangeurs
- 15 thermiques,
- de capteurs biologiques ou de micro-cavités dans lesquels s'écoulent des fluides nécessitant la présence d'une surface hydrophobe.

20 Une telle technologie est aussi applicable pour les besoins de surfaces auto-nettoyantes et/ou anti-condensation.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 illustre un dispositif de l'art antérieur muni d'une surface hydrophobe.

25 La figure 2 illustre un dispositif à surface hydrophobe selon l'invention.

La figure 3 illustre la forme d'une goutte d'eau déposée sur la surface constitué par l'extrémité supérieure des nanofibres du dispositif de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Le dispositif de l'invention, comme illustré sur la figure 2, est un dispositif à surface hydrophobe et/ou lipophobe comprenant un tapis de nanofibres 20, qui sont totalement gainées par un film polymère 21, hydrophobe et/ou lipophobe, continu. La surface 22 existant entre ces nanofibres est, elle-aussi, recouverte par une couche de ce même polymère.

La continuité du film polymère permet le collage ou la fixation solide des nanofibres sur la surface 23.

Le gainage peut être réalisé par une technique de dépôt physique par voie sèche ou par une technique d'électro-greffage.

On peut ainsi avoir les caractéristiques suivantes :

- exemple de nanofibres utilisées : nanofibres de carbone
- exemple de film polymère utilisé : polysiloxane ou polymère carbofluoré
- diamètre d'une nanofibre 20 : environ 20 à 30 nm
- longueur d'une nanofibre : environ 30µm
- épaisseur du film polymère hydrophobe : environ 50 nm.

Le procédé de réalisation d'un tel dispositif à surface hydrophobe et/ou lipophobe comprend ainsi une étape de dépôt de nanofibres sur une surface dudit dispositif, puis une étape de gainage de ces nanofibres par un polymère hydrophobe et/ou

lipophobe par une technique de dépôt physique par voie sèche ou par une technique d'électro-greffage.

La figure 3 illustre la forme d'une goutte d'eau 30 d'environ 1,5 mm de diamètre déposée sur le tapis de nanofibres de carbone 20 ainsi traitées formant une surface hydrophobe. Cette goutte 31 est légèrement déformée par son poids, l'angle de contact réel θ pour une goutte non déformée étant donc supérieur à 175° .

Dans un exemple de réalisation d'une couche super-hydrophobe, on a les étapes suivantes :

- une étape de dépôt d'un tapis de nanofibres de carbone sur une surface d'une pièce, comprenant successivement :

- un dépôt de catalyseur par une méthode PVD, ce catalyseur étant déposé sous vide à une pression de quelques 10^{-3} mbar, une cible composée d'un matériau catalytique étant bombardée par un flux d'argon ionisé, les atomes de la cible ainsi éjectés recouvrant cette surface,

- l'introduction de cette pièce ainsi recouverte dans un four CVD ("Chemical Vapor Deposition") sous vide pour réaliser le dépôt de nanofibres de carbone, le vide limite étant de quelques 10^{-3} mbar, le catalyseur étant tout d'abord mis en goutte sous l'effet de la montée en température de la pièce, un précurseur d'hydrocarbure étant ensuite introduit dans l'enceinte, la croissance des nanofibres de carbone s'effectuant à l'endroit où ce catalyseur est mis en goutte,

- une étape de gainage des nanofibres par un polymère hydrophobe avec une technique PECVD ou par une technique d'électro-greffage.

5 Lors de l'étape de dépôt, la pression se situe entre 0,1 et 3 mBar. Un précurseur de polysiloxane (hexamethyl disiloxane, Octamethyl cyclotetrasiloxane, hexamethyldisilane, diphenyl methylsilane,...) ou carbofluoré est introduit dans l'enceinte et dilué dans un gaz porteur (Ar, He, H₂,...).
10 L'épaisseur du tapis de nanofibres déposé est de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

REVENDICATIONS

1. Dispositif à surface hydrophobe et/ou lipophile comprenant un tapis de nanofibres (20),
5 caractérisé en ce que ces nanofibres (20) sont totalement gainées par un film polymère hydrophobe et/ou lipophile continu, et en ce que la surface (22) entre ces nanofibres est recouverte par une couche de ce même polymère.

10

2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel les nanofibres (20) sont des nanofibres de carbone.

15

3. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel le film polymère est du polysiloxane ou un polymère carbofluoré.

20

4. Procédé de réalisation d'un dispositif à surface hydrophobe et/ou lipophile qui comprend une étape de dépôt de nanofibres sur une surface dudit dispositif, caractérisé en ce qu'il comporte, ensuite, une étape de gainage de ces nanofibres par un polymère hydrophobe et/ou lipophile par une technique de dépôt
25 physique par voie sèche, ou par une technique d'électro-greffage.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on a les étapes suivantes:

- une étape de dépôt de nanofibres de carbone sur une surface d'une pièce qui comprend successivement:

• un dépôt de catalyseur par une méthode
5 PVD, une cible composée d'un matériau catalytique étant bombardée par un flux d'argon ionisé, les atomes de la cible ainsi éjectés recouvrant cette surface,

• l'introduction de la pièce ainsi recouverte dans un four CVD sous vide pour réaliser le
10 dépôt de nanofibres de carbone, le catalyseur étant tout d'abord mis en goutte sous l'effet de la montée en température de la pièce, un précurseur d'hydrocarbure étant ensuite introduit dans l'enceinte, la croissance des nanofibres de carbone s'effectuant à l'endroit où
15 le catalyseur est mis en goutte,

- une étape de gainage des nanofibres par un polymère hydrophobe par une technique PECVD ou par une technique d'électro-greffage.

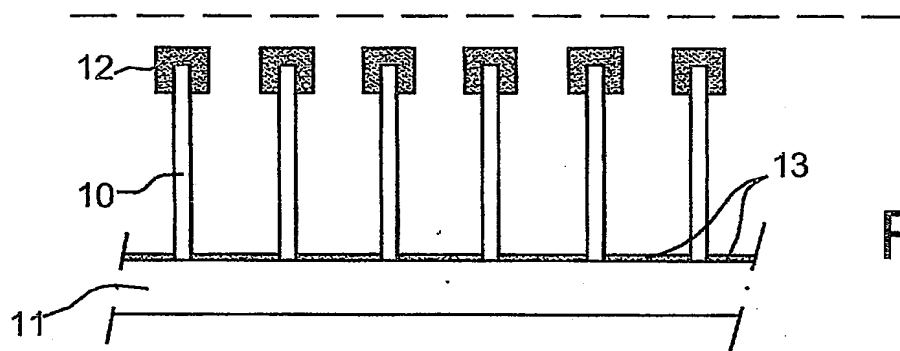


FIG. 1

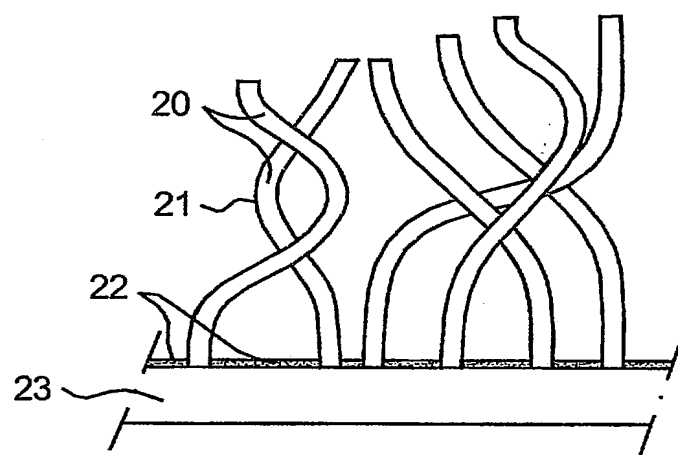


FIG. 2

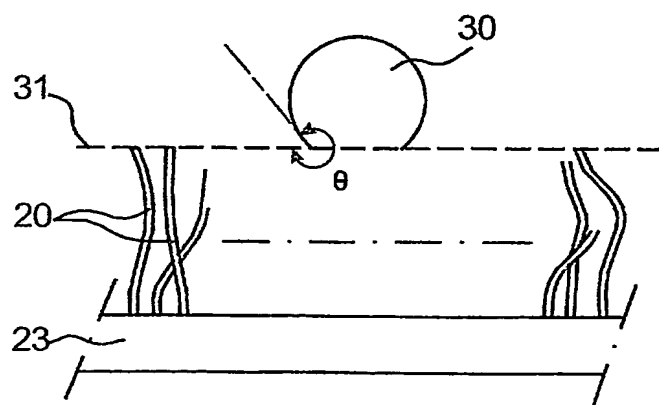
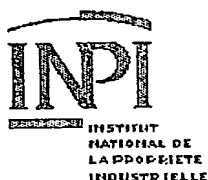


FIG. 3



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	B 14492 DB DD 6242
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
	DISPOSITIF A SURFACE HYDROPHOBE ET/OU LIPOPHOBE ET PROCEDE DE REALISATION D'UN TEL DISPOSITIF
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	PLISSONNIER
Prénoms	Marc
Rue	2, impasse des Camélias
Code postal et ville	38320 EYBENS
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	ROUPPERT
Prénoms	Franck
Rue	Le Village
Code postal et ville	38870 SAINT-PIERRE DE BRESSIEUX
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	GAILLARD
Prénoms	Frédéric
Rue	Rue des Tallifardières
Code postal et ville	38500 VOIRON
Société d'appartenance	
Inventeur 4	
Nom	ROUVIERE
Prénoms	Emmanuelle
Rue	40, rue de Grenoble
Code postal et ville	38120 SAINT-EGREVE
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)

PC1/FR2004/050707

